

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 549 704**

21 Número de solicitud: 201430634

51 Int. Cl.:

C22C 38/22 (2006.01)

C01B 3/32 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

30.04.2014

43 Fecha de publicación de la solicitud:

30.10.2015

71 Solicitantes:

**ABENGOA HIDRÓGENO, S.A. (100.0%)
C/ Energía Solar, 1 Campus Palmas Altas
41014 Sevilla ES**

72 Inventor/es:

**BREY SÁNCHEZ, José Javier;
SARMIENTO MARRÓN, Belén;
GALLARDO GARCÍA-ORTA, Victoria y
SERRANO RUIZ, Juan Carlos**

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

54 Título: **Tubo reactor de reformado con vapor de agua**

57 Resumen:

Tubo reactor de reformado con vapor de agua.
Tubo reactor de reformado de hidrocarburos C_2+ y/o alcoholes C_2+ , preferiblemente etanol, con vapor de agua formado por una aleación metálica de acero inoxidable con ausencia de níquel o formado por una aleación metálica de acero inoxidable recubierto de un material con ausencia de níquel. Además, la presente invención se refiere al reformador que comprende el tubo reactor de la invención.

ES 2 549 704 A1

Tubo reactor de reformado con vapor de agua

DESCRIPCIÓN

5 La presente invención se refiere a un tubo reactor de reformado de hidrocarburos C₂₊
y/o alcoholes C₂₊, preferiblemente etanol, con vapor de agua formado por una
aleación metálica de acero inoxidable con ausencia de níquel o formado por una
aleación metálica de acero inoxidable recubierto de un material con ausencia de
níquel. Además, la presente invención se refiere al reformador que comprende el tubo
10 reactor de la invención.

ESTADO DE LA TÉCNICA

En estos momentos se conocen una gran variedad de reformadores que permiten el
15 reformado de hidrocarburos y alcoholes para la producción de hidrógeno utilizado
posteriormente para la producción de energía eléctrica mediante pilas de combustible.

Una parte esencial del reformador es el tubo de reacción, este tubo tiene una zona
catalítica que es donde se sitúa el catalizador y se produce la reacción de reformado. En
20 estas reacciones de reformado en las que intervienen hidrocarburos o alcoholes con
un número de carbonos superior a dos (C₂₊) y vapor de agua, generalmente, al
mezclarse a altas temperaturas, antes de alcanzar la zona catalítica, en concreto el
etanol dada su naturaleza reactiva, se descompone térmicamente generando
especies como el etileno, que acaban polimerizando sobre la superficie del tubo
25 formando coque. El coque formado es finalmente arrastrado por la corriente hasta el
lecho catalítico, disminuyendo la superficie de contacto del catalizador con la
alimentación y provocando, además, un incremento de pérdida de carga dentro del
tubo de reacción y la obstrucción del mismo.

30 Los materiales que se utilizan actualmente para la fabricación de estos reformadores y,
en particular, de los tubos de reacción son aleaciones de acero inoxidable basadas en
níquel, por ejemplo aleaciones como INCOLOY®, AISI 310® o AISI 316®.
(US2011/0272070A1).

La descomposición térmica de la mezcla etanol/vapor en la zona no catalítica depende de una serie de factores como la concentración de etanol, tiempo de residencia en la zona no catalítica, materiales del tubo reformador, etc.

5 Existen algunas alternativas para reducir la formación de coque en la zona catalítica del tubo modificando algunas de las condiciones del proceso (Nicolas Bion y col., Catalysis, 2010, 22, 1–55). Así, la formación del coque se puede reducir substancialmente usando metales nobles en el catalizador, ya que se constata una menor formación de carbón sobre estos metales. Por otro lado, la presencia de
10 oxígeno en la corriente de alimentación de reactivos permite disminuir la formación de coque debido a la combustión de la materia carbonosa producida durante la reacción. Sin embargo, esta solución puede conducir a la formación de puntos calientes en la superficie del catalizador, dando por resultado un aumento en el tamaño de partícula del metal del catalizador (sinterizado) y la disminución de actividad.

15 Por tanto, es importante encontrar una alternativa para evitar la formación de coque, evitando así la obstrucción de los tubos y/o el aumento de pérdida de carga, y la consecuente pérdida de eficacia del catalizador, sin que con ello de lugar a la formación de puntos calientes en el reformador.

20

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

La presente invención proporciona una solución al problema de formación de coque debida a la descomposición de mezclas de al menos un hidrocarburo o un alcohol C_{2+}
25 y vapor de agua a temperaturas de hasta $1.000^{\circ}C$, mediante el uso de aleaciones de acero inoxidable con ausencia de níquel para la fabricación de tubos de reacción de reformado, o mediante el uso de materiales de recubrimiento con ausencia de níquel para la fabricación de tubos de reacción de reformado.

30 El tubo de reacción de reformado puede dividirse en tres partes: una zona de entrada de alimentación de los reactivos, una zona catalítica donde se produce la reacción y se encuentra depositado o impregnado el catalizador y una zona de generación y/o salida de gases de reformado (H_2 , CO , CO_2 y CH_4). En esta configuración, el coque se forma sobre todo en la primera zona donde se encuentran los hidrocarburos o
35 alcoholes y el vapor de agua. Una vez formado, este coque pasa a la segunda zona, donde se encuentra el catalizador. Sin embargo, en esta segunda zona también se

puede producir coque por lo que es aconsejable que ambas zonas, la zona de entrada y la catalítica, estén formadas o fabricadas por una aleación de acero inoxidable con ausencia de níquel o, en caso de estar fabricada por una aleación de acero inoxidable que contiene níquel, recubiertas por un material con ausencia de níquel.

5

Mediante el uso de estos materiales se ha conseguido eliminar la formación de coque en zona del tubo de reformado anterior a la zona catalítica. De esta forma se evita que el coque alcance la zona del catalizador, evitando así la reducción del área efectiva de contacto y la consiguiente disminución de la actividad catalítica y evitando, además, que la pérdida de carga dentro del tubo se incremente. Además, esta solución logra evitar el uso de alimentaciones con oxígeno eliminando la formación de puntos calientes en el catalizador.

10

En un primer aspecto, la presente invención se refiere a un tubo de reacción de reformado de al menos un hidrocarburo C_{2+} y/o un alcohol C_{2+} y vapor de agua que comprende tres zonas consecutivas: una zona de entrada de alimentación de los reactivos, una zona catalítica donde se produce la reacción y se encuentra depositado o impregnado el catalizador y una zona de generación y/o salida de gases de reformado caracterizado porque la zona de entrada y la zona catalítica del tubo está formado por una aleación metálica de acero inoxidable que no contiene níquel o formado por una aleación metálica de acero inoxidable recubierto por un material que no contiene níquel.

15

20

La zona de generación y/o salida de gases de reformado puede estar formado por cualquier material adecuado para la presente aplicación y conocido por cualquier experto en la materia, como por ejemplo las aleaciones de acero inoxidable que contienen níquel y descrita en el apartado del estado de la técnica. En una realización particular, esta zona de generación y/o salida de gases de reformado también puede estar formado por una aleación metálica de acero inoxidable que no contiene níquel o recubierto por un material que no contiene níquel descritos en la presente invención.

25

30

Por "hidrocarburos C_{2+} " se entiende en la presente invención a cadenas alifáticas saturadas o no saturadas (olefinas), lineales o ramificadas, que tienen 2 o más átomos de carbono, preferiblemente de 2 a 20 átomos de carbono, además se puede referir a hidrocarburos cíclicos que tienen más de tres átomos de carbono, saturados o no saturados (aromáticos). En una realización particular por hidrocarburos C_{2+} se

35

entiende a una mezcla de hidrocarburos como se han definido anteriormente, más particularmente hidrocarburos líquidos como por ejemplo gasolina o diésel.

5 Por “alcoholes C₂₊” se entiende en la presente invención a cadenas alifáticas, lineales o ramificadas, que tienen 2 o más átomos de carbono, preferiblemente de 2 a 6 átomos de carbono, y con al menos un sustituyente –OH, preferiblemente con un sustituyente –OH, dioles o trioles, como por ejemplo la glicerina. En una realización preferida el alcohol es etanol.

10 Por “acero inoxidable que no contiene níquel” se entiende en la presente invención a una aleación de hierro con un mínimo de 10% en peso de cromo con respecto a la aleación final y carbono y que puede contener otros metales, excepto níquel, u otros elementos no metálicos. La cantidad de hierro deberá ser de al menos un 50% en peso con respecto a la aleación final y la de carbono menor a un 1,5% en peso con respecto a la aleación final, preferiblemente menor a un 0,10% en peso de carbono.
15 Los otros metales que puede contener son, sin limitarse a, aluminio, molibdeno, manganeso, silicio o cualquiera de sus combinaciones, entre otros. Los aceros inoxidables de la presente invención se pueden utilizar a temperaturas de hasta 1.000°C, preferiblemente en entre 650-850°C, sin pérdida de sus propiedades
20 mecánicas o estructurales.

En una realización preferida, la aleación de acero inoxidable además de hierro, cromo y carbono, contiene aluminio.

25 Más preferiblemente la aleación comprende al menos un 50% en peso de hierro, menos de un 0,10% en peso de carbono, al menos un 12% en peso de cromo y menos de un 10% en peso de aluminio con respecto a la aleación final.

30 Aún más preferiblemente, la aleación comprende entre un 60 y 80% en peso de hierro, menos de un 0,05% en peso de carbono, entre un 12 y 30% en peso de cromo y entre un 3 y 7% en peso de aluminio con respecto a la aleación final.

35 En una realización más preferida, la aleación además contiene molibdeno, más preferiblemente en una proporción menor de un 5% en peso con respecto a la aleación final y aún más preferiblemente de entre 1 a 4% en peso.

En una realización más preferida, la aleación además contiene silicio y/o manganeso, más preferiblemente la proporción silicio y/o manganeso es menor de un 1,7% en peso con respecto a la aleación final y aún más preferiblemente de entre 0,2 a 1,3% en peso.

5

En una realización más preferida, la aleación consiste en hierro, carbono, cromo, aluminio, molibdeno, manganeso y silicio, más preferiblemente, la aleación comprende menos de un 0,10% en peso de carbono, al menos un 12% en peso de cromo, menos de un 10% en peso de aluminio, menos de un 5% en peso de molibdeno, menos de un 1% en peso de silicio y menos de un 0,70% en peso de magnesio y hierro hasta completar el 100% en peso.

10

En una realización aún más preferida, la aleación comprende menos de un 0,05% en peso de carbono, entre un 12% y un 30% en peso de cromo, entre un 3% y un 7% en peso de aluminio, entre un 1% y un 4% en peso de molibdeno, menos de un 0,80% en peso de silicio y menos de un 0,50% en peso de magnesio y hierro hasta completar el 100% en peso.

15

Cuando el tubo está formado con una aleación de acero inoxidable que contiene níquel, dicho tubo debe estar recubierto por un material que no contenga níquel. El material de recubrimiento del tubo puede ser cualquier material conocido por cualquier experto en materia que carezca de níquel en su composición y que pueda ser utilizado a temperatura de hasta 1.000°C, preferiblemente en entre 650-850°C, sin perder sus propiedades mecánicas o estructurales. En una realización preferida, los materiales capaces de utilizarse para el recubrimiento de los tubos de reacción son nitruros metálicos, donde el metal puede ser cualquiera excluyendo el níquel, y más preferiblemente se pueden seleccionar de entre nitruro de titanio (TiN), nitruro de cromo (CrN), nitruro de aluminio y titanio (TiAlN) o nitruro de cromo y aluminio (AlCrN), entre otros. En una realización preferida, el material de recubrimiento de la invención es un nitruro de aluminio y titanio (TiAlN) o nitruro de cromo y aluminio (AlCrN). Este tipo de materiales están disponibles comercialmente y se pueden adquirir a través de distribuidores conocidos por un experto en la materia, recubrimientos como por ejemplo, pero sin limitarse a Lumena® o Alcrona Pro®.

20

25

30

35

El tubo de reacción preferido de la presente invención para llevar a cabo el reformado con vapor de agua tiene unas dimensionales tales que es aconsejable que dicho tubo

este formado o fabricado por la aleación descrita en la presente invención en lugar de tubos de acero recubiertos por el material descrito en la presente invención. En una realización preferida el tubo tiene unas medidas de 1.000-1.400 mm de largo y de 20-50 mm de diámetro.

5

Sin embargo, el tubo de reacción puede tener otras dimensiones y puede estar fabricado por cualquier tipo de aleación de acero inoxidable adecuada para el reformado con vapor de agua y que esté recubierto por el material descrito anteriormente.

10

En otra realización preferida el tubo de la invención comprende unas aletas donde se encuentra impregnado o depositado el catalizador. Debido a la estructura de dichos tubos y de sus dimensiones, es especialmente importante evitar la formación de coque en la zona de entrada del tubo y que este coque llegue a las aletas, puesto que dicha obstrucción provocaría un aumento de pérdida de carga en los tubos y en mayor grado podría llegar a reducir la actividad del catalizador produciéndose subproductos indeseados en el proceso, y por tanto, disminuiría la producción de gas de reformador.

15

Los tubos de la presente invención son adecuados para reacciones de reformado con vapor de agua a una temperatura de hasta 1.000°C y más preferiblemente de entre 650°C y 850°C.

20

Otro aspecto de la presente invención se refiere a un reformador para un sistema de reformado con vapor que comprende al menos un tubo de reacción descrito en la presente invención. En una realización preferida el reformador es multitubular.

25

Por tanto, otro aspecto de la presente invención se refiere a un reformador multitubular que comprende los tubos de reacción descritos en la presente invención.

30

En una realización preferida, tanto los tubos de reacción como el reformador multitubular que los contiene tienen una estructura que se ha descrito en la solicitud de patente española ES2434666A1.

35

A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra "comprende" y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o pasos. Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la

invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención. Los siguientes ejemplos y figuras se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende que sean limitativos de la presente invención.

5 BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

Fig. 1.- Representa la cantidad de coque formada por distintos materiales (Sandvik 253 MA ® (11% de Ni), SS 310 ® (22% de Ni) e Incoloy 800 HT ® (30-35% de Ni); Kanthal APMT ® (0% de Ni); e Incoloy 800 HT ® recubierto de Alcrona Pro ® (0% de Ni) o recubierto de Lumena ® (0% de Ni)).

EJEMPLOS

Se realizaron ensayos en un microrreactor, equipado con un tubo reactor, situado en el interior de un horno eléctrico, y un evaporador, para la alimentación de los reactivos al tubo en forma gaseosa, ambos situados dentro de una cámara, los condensables (agua y el resto de productos menos volátiles) son atrapados por efecto de una placa Peltier refrigerante que opera a 5 °C. Los gases no condensables salen del sistema atravesando un medidor de flujo másico (MFM) y son conducidos al cromatógrafo de gases (CG) para su análisis.

La metodología seguida en los ensayos fue la siguiente: las aleaciones usadas se cortaron en forma de láminas rectangulares de 1 cm x 3 cm aproximadamente, y se introdujeron en un reactor de cuarzo equipado con placa porosa. Antes de introducir la placa metálica en el reactor, esta se limpió con etanol para eliminar suciedad, se secó y se pesó en una balanza equipada con tres decimales. El reactor se conectó al equipo y se probaron fugas presurizando el reactor y comprobando que la presión se mantenía durante 5 min. A continuación se calentó el reactor a una temperatura de 700 °C con una rampa de calentamiento de 10 °C/min en un flujo de N₂ (20 ml/min). Una vez alcanzada la temperatura de 700 °C, se introdujo en el reactor una mezcla de etanol/vapor de agua con una relación vapor/carbón (S/C) de 2, con un flujo de 0,02 ml/min de la mezcla acuosa, y un flujo de N₂ de 20 ml/min para arrastrar los productos de reacción. La presión se mantuvo a 1 bar durante todo el ensayo. La pieza fue mantenida en estas condiciones durante 24 h, tras las cuales se detuvo la alimentación de etanol y el reactor se enfrió a temperatura ambiente en flujo de N₂. Una vez enfriada, la pieza se inspeccionó visualmente y se pesó de nuevo para ver la

cantidad de coque formada en la misma. También se pesó el reactor de cuarzo antes y después, para contabilizar el posible coque que se hubiera desprendido de la pieza durante el ensayo (retenido en la placa porosa del reactor).

5 En la tabla 1 se muestran las condiciones para los ensayos descritos anteriormente:

Tabla 1.- Condiciones para los ensayos de los experimentos

Condiciones de ensayo			
Flujo alimentación	Temperatura	Flujo arrastre N ₂	Concentración de etanol en agua
0,02ml/min	700°C	20ml/min	39 %peso
S/C	Densidad mezcla	Caudal másico alimentación	Caudal másico de etanol
2	0,91771	0,01835gr/min	0,007 gr/min
Caudal vapor	Caudal vapor etanol	Agua	Gr. total de reactivos alimentados a las 24 h
13,93 ml/min	3,49 ml/min	0,011 gr/min	26,430048

10

Los materiales utilizados fueron:

-aleaciones comerciales de acero inoxidable basadas en níquel de: Sandvik 253 MA ® (11% de Ni), SS 310 ® (22% de Ni) e Incoloy 800 HT ® (30-35% de Ni);

15

-una aleación comercial de acero inoxidable que no contiene níquel de Kanthal APMT ®; y

-recubrimientos comerciales que no contienen níquel que se utilizaron para el recubrimiento de Incoloy 800 HT ®: Alcrona Pro ® y Lumena ®.

20

En las tablas 2 a 6 se muestran los datos obtenidos en los ensayos descritos anteriormente con los diferentes materiales y sin ningún material (tabla 5).

Tabla 2.-Datos de los ensayos de formación de coque para Sandvik 253 MA

Sandvik 253 MA		
Pesos iniciales		
Peso pieza 1(g)	peso pieza 2(g)	Peso reactor(g)

9,583	9,915	25,452
Pesos finales		
Peso pieza 1(g)	peso pieza 2(g)	Peso reactor(g)
9,589	9,921	25,452

Tabla 3.-Datos de los ensayos de formación de coque para SS310

SS 310		
Pesos iniciales		
Peso pieza 1(g)	peso pieza 2(g)	Peso reactor(g)
6,172	6,096	25,451
Pesos finales		
Peso pieza 1(g)	peso pieza 2(g)	Peso reactor(g)
6,182	6,109	25,452

Tabla 4.-Datos de los ensayos de formación de coque para Incoloy 800 HT

Incoloy 800 HT		
Pesos iniciales		
Peso pieza 1(g)	peso pieza 2(g)	Peso reactor(g)
3,188	-----	25,450
Pesos finales		
Peso pieza 1(g)	peso pieza 2(g)	Peso reactor(g)
3,201	-----	25,450

5

Tabla 5.-Datos de los ensayos de formación de coque para un ensayo de referencia (Blanco)

Blanco		
Pesos iniciales		
Peso pieza 1(g)	peso pieza 2(g)	Peso reactor(g)
-----	-----	25,450
Pesos finales		
Peso pieza 1(g)	peso pieza 2(g)	Peso reactor(g)
-----	-----	25,450

10 Tabla 6.-Datos de los ensayos de formación de coque para Kanthal APMT

Kanthal APMT		
Pesos iniciales		
Peso pieza 1(g)	peso pieza 2(g)	Peso reactor(g)
5,458	-----	25,233
Pesos finales		
Peso pieza 1(g)	peso pieza 2(g)	Peso reactor(g)
5,458	-----	25,233

Tabla 7.-Datos de los ensayos de formación de coque para Incoloy recubierto de AlCrona

Incoloy rec AlCrona		
Pesos iniciales		
Peso pieza 1(g)	peso pieza 2(g)	Peso reactor(g)
3,015	-----	25,450
Pesos finales		
Peso pieza 1(g)	peso pieza 2(g)	Peso reactor(g)
3,015	-----	25,450

5 Tabla 8.-Datos de los ensayos de formación de coque para Incoloy recubierto de Lumena

Incoloy recub Lumena		
Pesos iniciales		
Peso pieza 1(g)	peso pieza 2(g)	Peso reactor(g)
2,910	-----	25,233
Pesos finales		
Peso pieza 1(g)	peso pieza 2(g)	Peso reactor(g)
2,910	-----	25,233

10 Algunos de los ensayos anteriores se realizaron con dos placas o láminas, referidas en las tablas como "Peso pieza 1" y "Peso pieza 2", con las mismas características para garantizar la repetitividad de los resultados. Las diferencias de peso que se observaron en los pesos iniciales son debidas a ligeras diferencias de tamaño entre ambas placas. Ambas se introducían simultáneamente en el reactor con el objetivo de

que las condiciones de reacción fueran iguales. La diferencia de peso en cada una de las piezas en el estado inicial (antes de la reacción) y final (después de la reacción) es el total de coque acumulado. En el caso del ensayo de referencia no se introdujo ninguna placa o lámina (tabla 5).

5

"Peso reactor" se refiere al peso del reactor antes (peso inicial) y después del ensayo (peso final), sin tener en cuenta el peso de las placas. Se aprecia que no hay variación apreciable de peso por lo que se puede concluir que todo el coque generado queda depositado sobre las piezas y por tanto se puede medir restando el peso final e inicial de las piezas.

10

A continuación se muestra una tabla resumen teniendo en cuenta los materiales utilizados:

15

Tabla 9.-Resumen de los cálculos de los experimentos

Cálculos de los experimentos							
	253 MA	SS 310	Incoloy 800 HT	Blanco	Kanthal APMT	AlCrona	Lumena
coque pieza 1	0,006	0,010	0,013	-----	0,000	0,000	0,000
coque pieza 2	0,006	0,011	-----	-----	-----	-----	-----
coque reactor	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000

Los resultados de los ensayos descritos con anterioridad se representan en la Fig. 1.

20

Según los resultados obtenidos, podemos concluir que el material Incoloy 800HT con mayor contenido en Ni es una aleación más proclive a la formación de coque, mientras que los materiales libres de Ni (Kanthal APMT) o con recubrimientos libres de Ni (AlCrona y Lumena) no formaron coque.

25

REIVINDICACIONES

1. Un tubo de reacción de reformado de al menos un hidrocarburo C_{2+} y/o un alcohol C_{2+} y vapor de agua que comprende tres partes consecutivas: una zona de entrada de alimentación de los reactivos, una zona catalítica donde se produce la reacción y se encuentra depositado el catalizador y una zona de generación y/o salida de gases de reformado caracterizado porque la zona de entrada y la zona catalítica del tubo está formado por una aleación metálica de acero inoxidable que no contienen níquel o por una aleación de acero inoxidable recubierta por un material que no contiene níquel.
2. El tubo según la reivindicación 1, donde el alcohol C_{2+} es etanol.
3. El tubo según cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, donde la aleación de acero inoxidable que no contiene níquel comprende, además de hierro, carbono y cromo, un elemento seleccionado de la lista que comprende aluminio, molibdeno, silicio, manganeso o cualquiera de sus combinaciones.
4. El tubo según la reivindicación 3, donde la aleación contiene aluminio.
5. El tubo según la reivindicación 4, donde la aleación contiene menos del 10% en peso de aluminio.
6. El tubo según cualquiera de las reivindicaciones 3 a 5, donde la aleación comprende al menos un 50% en peso de hierro, menos de un 0,10% en peso de carbono, al menos un 12% en peso de cromo y menos de un 10% en peso de aluminio con respecto a la aleación final.
7. El tubo según la reivindicación 6, donde la aleación comprende entre un 60 y 80% en peso de hierro, menos de un 0,05% en peso de carbono, entre un 12 y 30% en peso de cromo y entre un 3 y 7% en peso de aluminio con respecto a la aleación final.
8. El tubo según cualquiera de las reivindicaciones 3 a 7, donde la aleación además contiene menos del 5% en peso de molibdeno con respecto a la aleación final.

9. El tubo según la reivindicación 8, donde la aleación contiene entre un 1 y un 4% en peso de molibdeno.
- 5 10. El tubo según cualquiera de las reivindicaciones 3 a 9, donde la aleación contiene menos de un 1,7% en peso de silicio y/o manganeso con respecto a la aleación final.
- 10 11. El tubo según la reivindicación 10, donde la aleación contiene entre un 0,2 y un 1,3% en peso de silicio y/o manganeso.
- 15 12. El tubo según la reivindicación 11, donde la aleación comprende menos de un 0,10% en peso de carbono, al menos un 12% en peso de cromo, menos de un 10% en peso de aluminio, menos de un 5% en peso de molibdeno, menos de un 1% en peso de silicio y menos de un 0,70% en peso de magnesio y hierro hasta completar el 100% en peso.
- 20 13. El tubo según la reivindicación 12, donde la aleación comprende menos de un 0,05% en peso de carbono, entre un 12% y un 30% en peso de cromo, entre un 3% y un 7% en peso de aluminio, entre un 1% y un 4% en peso de molibdeno, menos de un 0,80% en peso de silicio y menos de un 0,50% en peso de magnesio y hierro hasta completar el 100% en peso.
- 25 14. El tubo según cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, donde el material de recubrimiento es un nitruro metálico, excluyendo el níquel.
15. El tubo según la reivindicación 14, donde el nitruro metálico es nitruro de aluminio y titanio o un nitruro de cromo y aluminio.
- 30 16. El tubo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, donde dicho tubo tiene unas medidas de 1.000 a 1.400mm de largo y de 20 a 50 mm de diámetro.
17. El tubo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, donde dichos tubos comprenden unas aletas donde se encuentra depositado el catalizador.
- 35 18. El tubo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17, donde dichos tubos trabajan a una temperatura de hasta 1.000°C.

19. El tubo según la reivindicación 18, donde la temperatura es de entre 650°C y 850°C.
- 5 20. El tubo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 19, donde la zona de generación y/o salida de gases de reformado del tubo está también formado por una aleación de acero inoxidable que no contiene níquel o formado por un acero inoxidable recubierto con un material que no contiene níquel.
- 10 21. Un reformador para un sistema de reformado con vapor de agua que comprende al menos un tubo de reacción descrito según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 20.
22. El reformador según la reivindicación 21, donde el reformador es multitubular.

15

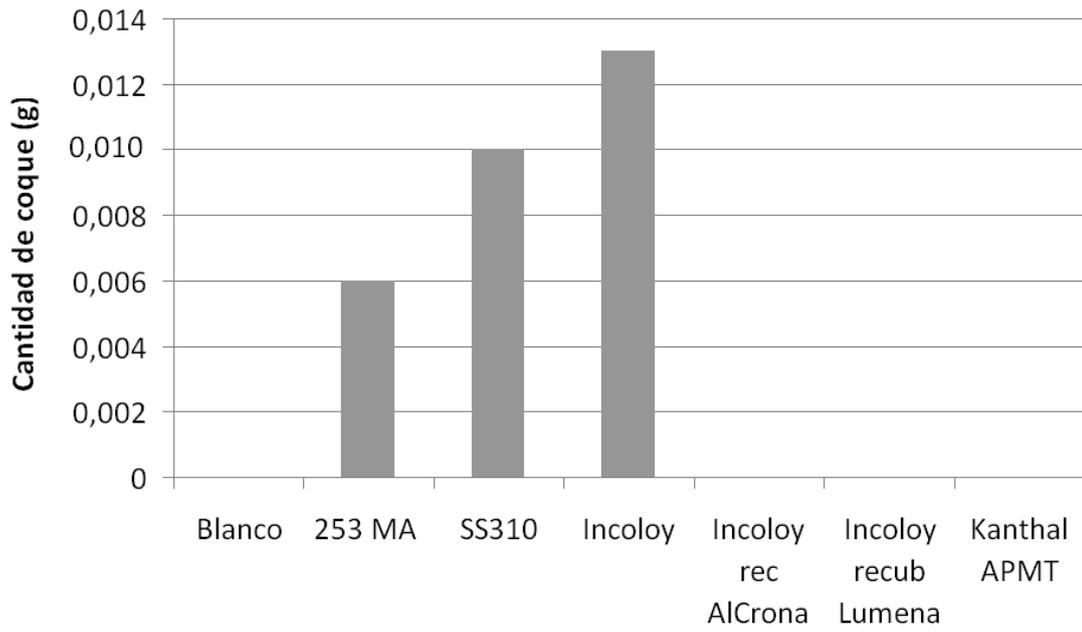


Fig. 1



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA

- ②① N.º solicitud: 201430634
②② Fecha de presentación de la solicitud: 30.04.2014
③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: **C22C38/22** (2006.01)
C01B3/32 (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	GB 2066696 A (TOYO ENGINEERING CORP) 15.07.1981, página 1, líneas 7-54; página 2, líneas 8-22; página 3, línea 12.	1,2,14-22
X	US 2004234409 A1 (ROPITAL FRANCOIS et al.) 25.11.2004, resumen; párrafos [0001],[0007],[0020],[0022],[0026].	1,3-13,16-22
A	WO 9701522 A1 (CHEVRON CHEM CO) 16.01.1997, página 3, líneas 10-15; página 10, líneas 7-15; página 27, línea 17 – página 28, línea 20.	1-22

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones n.º:

Fecha de realización del informe
30.09.2015

Examinador
I. González Balseyro

Página
1/4

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C22C, C01B

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, TXTUS, TXTEP, TXTGB, XPESP

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 30.09.2015

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 14-15	SI
	Reivindicaciones 1-13, 16-22	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones	SI
	Reivindicaciones 1-22	NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	GB 2066696 A (TOYO ENGINEERING CORP)	15.07.1981
D02	US 2004234409 A1 (ROPITAL FRANCOIS et al.)	25.11.2004

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

El objeto de la invención es un tubo de reacción de reformado de hidrocarburos y vapor de agua donde el material de la zona de entrada de la alimentación y la zona catalítica es una aleación metálica de acero inoxidable que no contiene níquel o una aleación de acero inoxidable recubierta por un material que no contiene níquel. También es objeto de la invención un reformador que comprende tubos de dicho material.

El documento D01 divulga un tratamiento a alta temperatura de hidrocarburos con vapor, como es reformado con vapor, para la obtención de hidrógeno y óxidos de carbono. Normalmente, dicho tratamiento tiene lugar en un equipo cuyo material es acero que contiene níquel, la acción catalítica de dicho níquel da lugar a la deposición de coque. Para minimizar la deposición de coque en procesos de tratamiento de hidrocarburos a temperaturas superiores a 500°C las superficies del acero que contiene níquel, expuestas a los hidrocarburos, se recubren con un material que no contiene níquel, como puede ser un acero sin níquel, o materiales como el nitruro de silicio o nitruro de boro. . (Ver pág. 1, líneas 7-54; pág. 2, líneas 8-22; pág. 3, línea 12).

A la luz de lo divulgado en el documento D01 el objeto de la invención tal y como se define en las reivindicaciones 1, 2, 16-22 carecen de novedad (Art. 6.1 LP).

Las reivindicaciones dependientes 14-15 no contienen ninguna característica que, en combinación con las características de la reivindicación de la que dependen, cumplan la exigencia establecida respecto a actividad inventiva dado que se trata de la utilización de materiales comerciales conocidos (Alcrona Pro ® y Lumena ®) que, a la vista de lo divulgado en el documento D01, no dan lugar a un efecto técnico mejorado o inesperado, dado que ambos casos resuelven el mismo problema técnico de minimizar la formación de coque.

En consecuencia, no se puede reconocer actividad inventiva a las reivindicaciones 14-15 de la solicitud (Art.8.1 LP).

El documento D02 divulga una aleación de acero útil para la fabricación de elementos de hornos y reactores con el objeto de minimizar la formación de coque en procesos de refinado, como el reformado, donde los hidrocarburos se someten a altas temperaturas (entre 350-1100°C). Las aleaciones divulgadas en dicho documento no contienen níquel. (Ver resumen, párrafos [0001], [0007], [0020], [0022], [0026]).

A la luz de lo divulgado en el documento D02 el objeto de la invención tal y como se define en las reivindicaciones 1, 3, 8, 9, 10, 16-22 carecen de novedad (Art. 6.1 LP).

Asimismo, las características técnicas recogidas en las reivindicaciones 4-7, 11-13 no se las puede considerar nuevas dado que se refieren a la composición de un acero comercial exento de níquel (Kanthal APMT®) sobradamente conocido, así como su uso en tubos y otros elementos de procesos a altas temperaturas (hasta 1250°C) (Art. 6.1 LP).